

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-123725

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

H01J 9/04

H01J 1/14

(21)Application number : 10-291593

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 14.10.1998

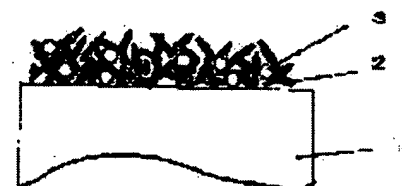
(72)Inventor : KONDO RIICHI  
YAMAGUCHI HIROSHI  
SHINJO TAKASHI

## (54) OXIDE CATHODE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an oxide cathode providing sufficient and uniform electron emission from a cathode surface and capable of suppressing of moire, and to provide its manufacturing method.

**SOLUTION:** Polymethyl methacrylate particles 3 to be pyrolytically decomposed at a temperature lower than that in the case of carbonate particles 2 are mixed into the suspension of the carbonate particles at the volume ratio of 10-150% to the carbonate particle 2, and they are stirred. Then, the carbonate particles suspension is applied to the surface of a cathode base metal 1 by spraying, to form a carbonate applied layer. Here, the volume average diameter of the polymethyl methacrylate particle is set to be 1-10  $\mu$ m, and the maximum particle size is set to be not more than 20  $\mu$ m, thereby voids of appropriate sizes are formed in the carbonate applied layer after heat treatment, and carbon dioxide generated when the carbonate particles are transformed into an oxide is discharged smoothly, further the degree of flatness of the carbonate applied layer becomes to be not more than 10  $\mu$ m, thus the oxide cathode capable of suppressing occurrence of moire and providing sufficient and uniform electron emission can be manufactured.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-123725

(P2000-123725A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 J 9/04  
1/14

識別記号

F I

H 0 1 J 9/04  
1/14

テマコード\* (参考)

D 5 C 0 2 7  
A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-291593

(22) 出願日 平成10年10月14日 (1998. 10. 14)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 近藤 利一

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72) 発明者 山口 博

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(74) 代理人 100073759

弁理士 大岩 増雄

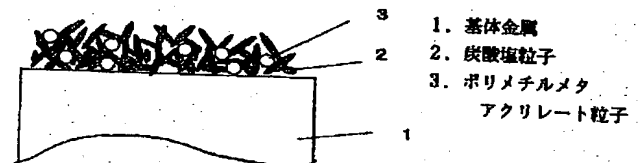
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物カソード及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 十分な電子放射がカソード表面から均一に得られ、モアレ発生が抑制できる酸化物カソード及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 炭酸塩粒子懸濁液に、炭酸塩粒子2より低温で熱分解するポリメチルメタアクリレート粒子3を、炭酸塩粒子2に対し10%以上150%以下の体積比で混合し十分に攪拌する。次に、炭酸塩粒子懸濁液をスプレー法によりカソードの基体金属1表面に塗布し、炭酸塩塗布層を形成する。なお、ポリメチルメタアクリレート粒子は、体積平均径1 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下、最大粒子径20 $\mu$ m以下とすることにより、加熱処理後の炭酸塩塗布層中に適当な大きさの空隙が形成され、炭酸塩粒子が酸化物となる際に発生する炭酸ガスがスムーズに放出され、且つ炭酸塩塗布層表面の平坦度が10 $\mu$ m以下となるため、モアレ発生を抑制でき、十分な電子放射が均一に得られる酸化物カソードを製造できる。



子の放出分布が不均一となり、モアレ発生の原因になるという問題があった。

【0006】本発明は、上記のような問題点を解消するためになされたもので、十分な電子放射がカソード表面から均一に得られ、モアレ発生が抑制できる酸化物カソード及びその製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係わる酸化物カソードの製造方法は、少なくともBaを含むアルカリ土類金属の炭酸塩粒子を分散させた炭酸塩粒子懸濁液に、炭酸塩粒子より低温で熱分解あるいは昇華する粒子を、炭酸塩粒子に対し10%以上150%以下の体積比で混合し十分に攪拌する工程と、炭酸塩粒子懸濁液をカソード表面に塗布し、炭酸塩塗布層を形成する工程と、炭酸塩塗布層に加熱処理を行い、炭酸塩粒子より低温で熱分解あるいは昇華する粒子を熱分解あるいは昇華させた後、さらに加熱処理を行い炭酸塩粒子を酸化させ、カソード表面に酸化物塗布層を形成する工程を含んで製造するようにしたものである。

【0008】また、炭酸塩粒子より低温で熱分解あるいは昇華する粒子として、体積平均径 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のものを用いたものである。また、炭酸塩粒子より低温で熱分解あるいは昇華する粒子として、最大粒子径 $20\mu\text{m}$ 以下のものを用いたものである。さらに、炭酸塩粒子より低温で熱分解あるいは昇華する粒子として、ポリメチルメタアクリレートまたはポリビニルアルコールを用いたものである。

【0009】また、本発明に係わる酸化物カソードは、上記のいずれかに記載の製造方法によってカソード表面に炭酸塩塗布層が形成された酸化物カソードであって、加熱処理前の炭酸塩塗布層中に、炭酸塩粒子より低温で熱分解あるいは昇華する粒子を、炭酸塩粒子に対し10%以上150%以下の体積比で分散させたものである。

【0010】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 以下に、本発明の実施の形態を図について説明する。図1は、本発明の実施の形態1において作成された酸化物カソードの炭酸塩塗布層の加熱処理前の状態を示す概略図である。図において、1は少量のSi、Mgを含有するNiよりなるカソードの基体金属、2は基体金属1表面に形成された炭酸塩塗布層中の炭酸塩粒子であり、少なくともBaを含み、他にSr及びCaを含むアルカリ土類金属炭酸塩を主成分とする短辺約 $2\mu\text{m}$ 、長辺約 $10\mu\text{m}$ の針状結晶である。3は、炭酸塩塗布層中に所定の割合で分散された高分子材料であるポリメチルメタアクリレート粒子であり、炭酸塩粒子2より低温で熱分解するものである。

【0011】本実施の形態による酸化物カソードの製造方法について説明する。まず、3元炭酸塩粉末、酢酸ブチル及びニトロセルロースを100:10:0.5の重量比で混合し、十分に攪拌することにより炭酸塩粒子2

を分散させた炭酸塩粒子懸濁液を作成する。さらに、この炭酸塩粒子懸濁液に、炭酸塩粒子2より低温で熱分解あるいは昇華する粒子として、本実施の形態ではポリメチルメタアクリレート粒子3を炭酸塩粒子2に対し80%の体積比で混合し、十分に攪拌する。なお、ここでは、ポリメチルメタアクリレート粒子3として、体積平均径が約 $5\mu\text{m}$ 、最大粒子径が $10\mu\text{m}$ のものを用いた。次に、上記の炭酸塩粒子懸濁液を、スプレーガンにより $2.5\text{kg}/\text{cm}^3$ の圧縮空気で噴霧して、あらかじめ約 $60^\circ\text{C}$ に加熱しておいたカソードの基体金属1表面に塗布し、厚さ約 $80\mu\text{m}$ となったところで噴霧を終了し、炭酸塩塗布層を形成する。この時、炭酸塩塗布層中には、図1に示すように、所定量のポリメチルメタアクリレート粒子3が分散している状態となっている。

【0012】その後、炭酸塩塗布層が形成されたカソードを電子銃に組み込み、CRT製造工程において真空中で加熱処理が行われる。まず、約 $400^\circ\text{C}$ の加熱処理を行い、炭酸塩塗布層中に分散しているポリメチルメタアクリレート粒子3をほぼ完全に熱分解させる。これにより、ポリメチルメタアクリレート粒子3が存在していた空間には、図2に示すような適当な数及び大きさの空隙が形成される。さらに、約 $900^\circ\text{C}$ の加熱処理を行い、炭酸塩塗布層中の炭酸塩粒子3を酸化させ、カソードの基体金属1表面に酸化物塗布層を形成する。ここで、炭酸塩粒子2が酸化物となる際に発生する炭酸ガスは、ポリメチルメタアクリレート粒子3の熱分解後に形成された空隙によってスムーズに放出され、十分な量の酸化物が生成されるため、十分な電子放射が得られる酸化物カソードを製造することが可能である。

【0013】次に、炭酸塩塗布層中に分散させるポリメチルメタアクリレート粒子の体積比について検討した結果を記載する。体積平均径が $5\mu\text{m}$ のポリメチルメタアクリレート粒子を炭酸塩粒子に対し125%、150%、175%、200%の体積比で混合した炭酸塩粒子懸濁液を用い、上記と同様の方法で炭酸塩塗布層を形成したカソードをCRTに組み込み、初期エミッションの測定を行った。その結果、体積比200%のものは、初期エミッションの劣化したものが約20%発生し、体積比175%以下では初期エミッションの劣化は認められなかった。次に、CRTを分解し、カソード表面を実体顕微鏡で観察すると、体積比200%の初期エミッションが劣化したカソード表面は、カソードと対向電極間で放電が起きた放電跡が確認された。また、体積比200%で初期エミッション劣化を起こしていないカソード表面では、放電跡は認められなかったが、炭酸塩塗布層の一部が欠落しているものがあった。また、体積比175%のカソード表面も放電跡は認められなかったが、炭酸塩塗布層の一部が欠落しているものが約10%の割合で発生した。また、体積比125%、150%のカソード表面は、上記のような異常は全く認められなかった。従

ができる。

【0020】一方、図6(a)は、体積平均径が $1\mu\text{m}$ 以下のポリメチルメタアクリレート粒子3を炭酸塩粒子2に対し80%の体積比で分散させた炭酸塩塗布層を示す概略図であり、図4(b)は、図4(a)に加熱処理を行い、ポリメチルメタアクリレート粒子3が熱分解した後の炭酸塩塗布層を示す概略図である。体積平均径が $1\mu\text{m}$ 以下のポリメチルメタアクリレート粒子3を用いた場合、図6(b)に示すように、ポリメチルメタアクリレート粒子3による空隙がほとんど形成されていない。これは、炭酸塩粒子2が短辺約 $2\mu\text{m}$ 、長辺約 $10\mu\text{m}$ の針状結晶をしているために、ポリメチルメタアクリレート粒子3を分散させなくても $1\mu\text{m}$ 程度の空隙は既に空いており、 $1\mu\text{m}$ 以下のポリメチルメタアクリレート粒子3を分散させても、十分な大きさの空隙は形成されないためである。

【0021】以上の検討結果より、加熱処理前の炭酸塩塗布層中に分散させるポリメチルメタアクリレート粒子の体積平均径を $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下とすることにより、加熱処理後の炭酸塩塗布層に適当な大きさの空隙が形成され、且つ炭酸塩塗布層表面の平坦度が $10\mu\text{m}$ 以下となるため、十分な電子放射がカソード表面から均一に得られ、モアレ発生を抑制することができる。さらに、ポリメチルメタアクリレート粒子の最大粒子径を $20\mu\text{m}$ 以下とすることにより、炭酸塩塗布層表面の平坦度の局所的な悪化を防ぐことができ、突発的なモアレ発生を抑制することができる。

【0022】なお、本実施の形態では、炭酸塩粒子よりも低温で熱分解または昇華する粒子としてポリメチルメタアクリレート粒子を用いたが、これに限定されるものではなく、例えばポリビニルアルコール等でも良く、同様の効果が得られる。また、カソード表面に炭酸塩塗布層を形成する方法としてスプレー法を用いたが、スクリーン印刷法、静電電着法等、他の方法を用いて塗布しても良い。

【0023】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、炭酸塩粒子より低温で熱分解あるいは昇華する粒子を、炭酸塩粒子に対し10%以上150%以下の体積比で混合した炭酸塩粒子懸濁液をカソード表面に塗布し、炭酸塩塗布層を形成することにより、加熱処理後の炭酸塩塗布層に十分な数の空隙が形成され、嵩密度が $1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下

となるため、炭酸塩粒子が酸化物となる際に発生する炭酸ガスをスムーズに放出することができると共に、炭酸塩粒子相互間の結合力も保たれるため、炭酸塩塗布層の剥離によって誘発される管内放電による極度の初期エミッションの劣化等を防ぎ、十分な電子放射が得られる酸化カソードを製造することができる。

【0024】また、炭酸塩粒子より低温で熱分解あるいは昇華する粒子として、体積平均径 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のものを用いることにより、加熱処理後の炭酸塩塗布層に適当な大きさの空隙が形成されるため、炭酸塩粒子が酸化物となる際に発生する炭酸ガスをスムーズに放出することができると共に、炭酸塩塗布層表面の平坦度が $10\mu\text{m}$ 以下となるため、モアレ発生を抑制することができる。

【0025】さらに、炭酸塩粒子より低温で熱分解あるいは昇華する粒子として、最大粒子径 $20\mu\text{m}$ 以下のものを用いることにより、炭酸塩塗布層表面の平坦度の局所的な悪化を防ぐことができ、突発的なモアレ発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1において作成された酸化カソードの炭酸塩塗布層の加熱処理前の状態を示す概略図である。

【図2】本発明の実施の形態1において作成された酸化カソードの炭酸塩塗布層の加熱処理後の状態を示す概略図である。

【図3】体積平均径 $5\mu\text{m}$ のポリメチルメタアクリレート粒子を炭酸塩粒子に対し200%の体積比で分散させた炭酸塩塗布層を示す概略図である。

【図4】体積平均径 $10\mu\text{m}$ 以上のポリメチルメタアクリレート粒子を炭酸塩粒子に対し80%の体積比で分散させた炭酸塩塗布層を示す概略図である。

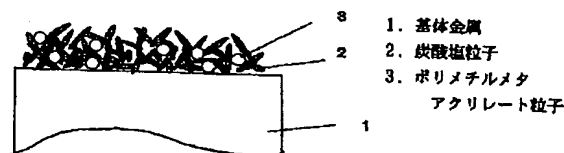
【図5】体積平均径 $7\mu\text{m}$ 、最大粒子径が $20\mu\text{m}$ より大きいポリメチルメタアクリレート粒子を炭酸塩粒子に対し80%の体積比で分散させた炭酸塩塗布層を示す概略図である。

【図6】体積平均径 $1\mu\text{m}$ 以下のポリメチルメタアクリレート粒子を炭酸塩粒子に対し80%の体積比で分散させた炭酸塩塗布層を示す概略図である。

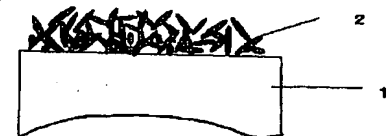
【符号の説明】

1 基体金属、2 炭酸塩粒子、3 ポリメチルメタアクリレート粒子。

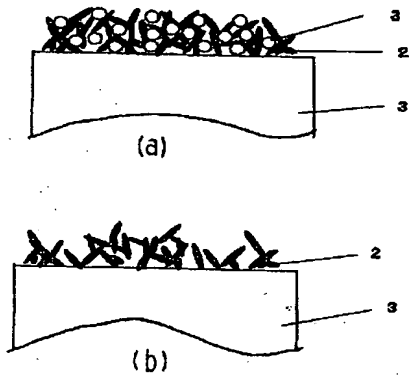
【図1】



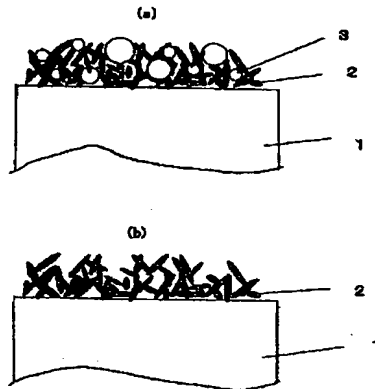
【図2】



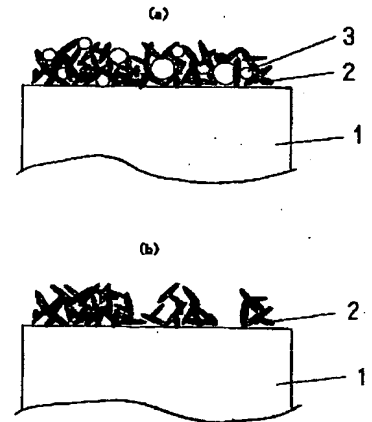
【図3】



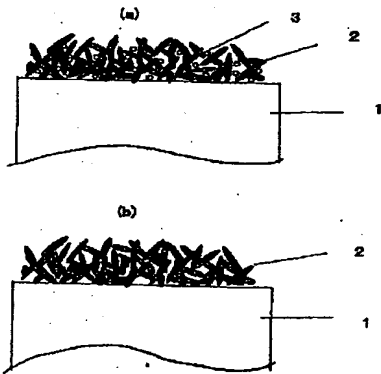
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 新庄 孝  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 5C027 CC03 CC11